



⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

特許庁長官 斎藤 英 雄 閣

昭和48年9月5日

1. 発明の名称

ノルボルネンカルボン酸アミドおよび/またはイミド類の(共)重合体の製造方法

2. 発明者

東京都板橋区青葉台2-27
佐 本 清 一 (ほか4名)

3. 特許出願人

東京都中央区京橋1丁目1番地
(417) 日本合成ゴム株式会社
取締役社長 川 崎 京 市

4. 代理人

〒106 東京都港区六本木7丁目17-12 507号室

電話 (408) 0451番

(6408) 弁護士 大 野 吉 夫

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通 (3) 願 書 副本1通
(2) 委任状 1通

明 細 書

1. 発明の名称 ノルボルネンカルボン酸アミド および/または イミド類の(共)重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

不活性溶剤の存在または不存在下は、(1) 5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸シアミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミドおよびこれらの置換体からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、または(2) 上記(1)とエステル基、エトリル基、エステル化されたヒドロキシル基およびハロゲンからなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基を有するノルボルネン酸および置換オレフィン類からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物との混合物を、(a) W, Me あるいは R₁ の化合物から選ばれた少なくとも1種と(b) デミングの遷移金属 JA, DA, DB, EA, FA あるいは R₂ 族元素

⑪ 特開昭 50-52197

⑬ 公開日 昭50.(1975) 5. 9

⑭ 特願昭 48-99966

⑮ 出願日 昭48.(1973) 9. 6

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

6537 45

6518 4A

⑯ 日本分類

265M0

130G421.1

⑰ Int. Cl²

C08G 61/08

の化合物で、少なくとも1つの元素-炭素結合あるいは元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種とを組合わせてなる触媒に接触させることを特徴とするノルボルネンカルボン酸アミドおよび/またはイミド類の(共)重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアミド基またはイミド基によつて置換されたノルボルネン(ビシクロ-[2,2,1]-ヘプテン)類の重合方法に関する。さらに詳しくは、5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸シアミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミドまたはこれらの置換体の重合体あるいは共重合体を製造するための新規な触媒に関するものである。

シクロペンテン、シクロオクテン、ノルボルネンで代表される非脂肪族オレフィン類は各種の触媒によつて開環重合することがよく知られている。この重合の触媒としては数多くの金属触媒が

提案されており、よく知られているものとして W, Mo, Ti, Re などを用いたいわゆるチーグラー触媒や Ru, Ir, Os の塩化物とアルコールの系などがある。これらの重合体の中には、新しいゴムの素材として工業的生意にまで発展したポリブチナマーが含まれている。

これに対してカルボニル基、シアノ基などのいわゆる極性基によつて置換された環状不飽和化合物の重合は、得られる重合体の性質としては、さらに多様な性質が期待されているにもかかわらず、その例はきわめて少ない。このような例としては、カルボニル基(-COOH, -COOR など)や水酸基を含んだノルボルネン類を上記 Ru, Ir あるいは Os 系の貴金属触媒を用い、アルコール中あるいは水中で重合する方法がある。このような方法は、たとえばフランス特許第 1,594,934 号、ドイツ特許第 1,961,222 号、フランス追加特許第 94,672 号あるいはアメリカ特許第 3,367,924 号に記載されている。しかしながら、これらの方法において使用される Ru, Ir, Os などの貴金属の化合物は一

般に非常に高価であり、工業的に使用する際にはより安価、かつ両活性な触媒の開発が望まれていた。

本発明者らは、極性置換基を有するシクロオレフィン類の重合を工業的規模において実施するための安価、両活性な触媒を開発するべく鋭意研究を行なつた結果、W, Mo あるいは Re の化合物とある種の有機金属化合物との反応によつて得られる触媒がノルボルネンカルボン酸のアミドあるいはイミド誘導体を重合することを見出した。さらにこの重合系にエステル基、ニトリル基、エステル化されたヒドロキシル基またはハロゲン置換基として有するノルボルネン類あるいは極性置換基を有しない環状オレフィンを添加したところ、両者の共重合体が得られることが明らかとなつた。本発明はこれらの知見に基づいて達成されたものである。

(23)

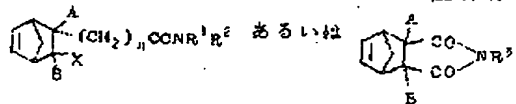
即ち本発明は、不活性溶媒の存在または不存在下に、(I) 5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸ジブ

チド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミドおよびこれらの置換体からなる群から選ばれた少くとも1種の化合物、または(II)上記(I)とエステル基、ニトリル基、エステル化されたヒドロキシル基およびハロゲンからなる群から選ばれた少くとも1種の置換基を有するノルボルネン類、および環状オレフィン類からなる群から選ばれた少くとも1種の化合物との混合物を、(a) W, Mo あるいは Re の化合物から選ばれた少くとも1種と(例)デミングの周期律表 IA, IIA, IB, IIIA, IVA あるいは IIB 族元素の化合物で、少なくとも1つの元素-炭素結合あるいは元素-水素結合を有するものから選ばれた少くとも1種とを混合させるものから選ばれた少くとも1種とを混合させることによつてノルボルネンカルボン酸アミドおよび/またはイミド類の重合または共重合体を製造する方法である。

本発明の方法によれば、従来にはない新しい重合体を含むノルボルネンカルボン酸アミドあるいはイミドの重合体または共重合体が容易に製造される。

本発明の特徴を2, 3挙げると、第一に本発明の方法で用いられる触媒は、従来ノルボルネンカルボン酸イミド類などの重合で用いられている貴金属触媒にくらべて安価であり、このことは工業的製造においては非常に有利である。第二には、本発明の方法によれば、用いる触媒成分や他の反応条件を変えることによつて *cis*- $\alpha=\alpha$ に富んだものから *trans*- $\alpha=\alpha$ に富んだものまで各種の重合体を生成する。かかる変化は、共重合体組成の変化と合わせて、重合体の性質を広い範囲でコントロールすることを可能にする。さらに本発明の方法は、反応時にアルコールや水を必要とせず、これらによるアミド基やイミド基の分解が起らないことも本発明の特徴の一つである。

本発明方法において使用するに適した単量体は、一般式

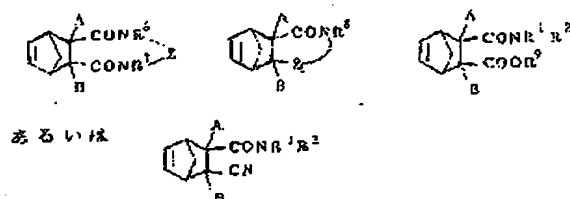


で表わされる化合物で、 R^1, R^2, R^3 は水素または炭素数が1から10までの炭化水素基で、この

炭化水素基は飽和であつても不飽和であつてもよく、またアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基のいずれでもよいが、炭化水素基が特に好ましい。Xは水素または炭素数が1から10までの飽和アルキル基または $-(CH_2)_mCONR^1R^2$ であるが、水素または飽和アルキル基が好ましい。 R^1 , R^2 は水素または上記飽和または不飽和炭化水素基の一つであるが、炭化水素基が特に好ましく、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 は同じであつても異なつていてもよい。A, Bは水素または炭素数が1から10までのアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基またはアリール基である。A, Bは同じであつても異なつていてもよい。n, mは0から10までの整数であるが、0または1が好ましく、 $n \neq 0$, $m \neq 0$ が特に好ましい。

具体的な例としては、5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N-ノチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N,N-ジメチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N,N-ジエチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N-フェニル-5-ノルボルネン-2-カル

ボン酸アミド、N,N-ジシクロヘキシル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N,N-ジノチル-2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、N,N-ジエチル-3-フェニル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸シアミド、N,N,N,N-テトラメチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸シアミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-ノチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-エチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-n-プロピル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-オクサル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-シクロヘキシル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-フェニル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、N-ヘキシル-2-メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミドなどが挙げられる。また一般式



で表わされる化合物も使用することができる。 R^6 , R^7 , R^8 は水素または炭化水素基、 R^9 は炭化水素基、Zはアルキレン基。

本発明方法によれば、場合によつて上記の単量体と少くとも一つの重合可能な共単量体との混合物を使用することによつて、これらの共重合体を得ることも可能である。共単量体として使用するに適した化合物の一つは、ノルボルネンカルボン酸エステル類、ノルボルネンニトリル類またはその置換体であり、具体的な例としては5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸シクロヘキ

シル、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸シノチル、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸シフェニル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸アリル、5-ノルボルネン-2-ニトリル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、3-メチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、3-フェニル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、3-エチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、3-ブチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、2,3-ジメチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、3,3-ジメチル-5-ノルボルネン-2-ニトリル、5-ノルボルネン-2,3-ジニトリル、2-メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジニトリルなどが挙げられる。またエステル化されたヒドロキシル基をもつノルボルネン誘導体、例えば5-ノルボルネン-2-イルブセテート、2-メチル-5-ノルボルネン-2-イルブセテートなどや5-クロル-2-ノルボルネンなどのハロゲン置換ノルボルネンも共単量体として適している。これらのエステル基 $(-COOR)$ 、エステル化されたヒ

ドロキシル基(—OCOR')、ニトリル基、ハロゲン基はメチレン基などのアルキレン基を介してノルボルネン環に結合していてもよい。

共単體として通している化合物の他のものは、活性置換基を含まない環状モノオレフィン類および非共役環状ポリオレフィン類である。具体的な例を挙げると、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロドデセン、ノルボルネン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエン、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、ノルボルナジエンなどである。

本発明においてアミド基またはイミド基を有するノルボルネンとこれと共重合可能な共単體との使用割合は、特に制限はないが、通常100:0〜5:95の範囲が適当である。

本発明の方法による(地)重合において使用される触媒は、前記(a)成分と(b)成分を反応させることによつて得られる。

成分(a)として適当なW、MoあるいはReの化合

物は、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、カルボン酸塩、アセチルアセトネート、オキシアセチルアセトネート、カルボニル錯体およびその誘導体あるいはこれらの組合せであるが、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物が好ましく、ハロゲン化物が特に好ましい。

また反応によつてこれらの化合物を生成する2種以上の化合物の混合物も含まれる。これらの化合物は適当な結化剤例えば PPh_3 、 C_5H_5N などによつて結化されていてもよい。

このような化合物の例としては、 WCl_6 、 WCl_5 、 WCl_4 、 WBr_6 、 WBr_5 、 WBr_4 、 WI_6 、 $MoCl_5$ 、 $MoCl_4$ 、 $MoCl_3$ 、 $ReCl_5$ 、 $WOCl_3$ 、 $MoOCl_3$ 、 $ReOCl_3$ 、 $ReOBr_3$ 、 $W(OPh)_6$ 、 $WCl_5(OPh)_4$ 、 $Mo(OC_2H_5)_2Cl_3$ 、 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、 $MoO_2(acac)_2$ 、 $W(OCOR)_3$ 、 $W(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $ReOBr_3 \cdot PPh_3$ 、 $WCl_5 \cdot PPh_3$ 、 $WCl_5 \cdot C_5H_5N$ 、 $W(CO)_5 \cdot PPh_3$ 、 $W(CO)_5(CH_3CN)_3$ などが挙げられる。

成分(b)として適当な化合物は、IA、IIA、IB、IIA、

NAまたはNB族元素の化合物で少なくとも一つの元素-炭素結合を有するもの、例えば $n-C_4H_9Li$ 、 $n-C_5H_{11}Na$ 、 C_5H_9Na 、 CH_3MgI 、 C_2H_5MgBr 、 CH_3MgBr 、 $n-C_4H_9MgCl$ 、 $i-C_4H_9MgCl$ 、 $CH_2=CH-CH_2-Mg-Cl$ 、 $(C_2H_5)_2Zn$ 、 $(C_2H_5)_2Cd$ 、 $CoZn(C_2H_5)_4$ 、 $(CH_3)_3B$ 、 $(C_2H_5)_3B$ 、 $(n-C_4H_9)_3B$ 、 $(CH_3)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_3Al \cdot O(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $C_2H_5AlCl_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlH$ 、 $(iso-C_4H_9)_3AlH$ 、 $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ 、 $(iso-C_4H_9)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 、 $(CH_3)_2Ge$ 、 $(CH_3)_4Sn$ 、 $(o-C_3H_7)_4Sn$ 、 $(C_2H_5)_3SiH$ 、 $(n-C_6H_{13})_3Al$ 、 $(n-C_8H_{17})_3Al$ あるいはこれらの混合物など、および元素-水素結合を有するもの、例えば LiH 、 NaH 、 CaH_2 、 B_2H_6 、 AlH_3 、 SiH_4 、 TiH_4 などである。また反応によつてこれらの化合物を生成する2種以上の化合物の混合物を用いることもできる。

成分(a)と成分(b)の適当な混合比は(a):(b)モル比で1:1〜1:20好ましくは1:2〜1:10である。

本発明の方法は、触媒の使用量が、単體1モルあたりの成分(a)のミリモル数で200〜0.1の範

圍で実施可能であるが、50〜0.5の範囲が好ましい。

成分(a)と成分(b)の混合は、単體を加える所に行なつてもよく、単體の存在下に両成分を混合してもよい。場合によつては後者の方法がより活性の高い触媒を与えることがある。

本発明の方法を実施するに適した温度は30℃〜200℃であるが、50℃〜150℃の温度で実施するのが好ましい。

本発明の方法は溶剤の存在下、または不溶下で実施することができる。適当な溶剤の使用は、反応の制御の点から好ましい。適当な溶剤は脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族ハロゲン化炭化水素、芳香族ハロゲン化炭化水素、脂肪族エーテル(環状を含む)、芳香族エーテル、脂肪族および芳香族ニトリル類、脂肪族および芳香族エステル類、第三級アミド類、複素環式第三級アミンおよびこれらの混合物などであるが、他の溶剤でも本発明の触媒を不活性化しないものであれば使用できることは容易に理解さ

れるであろう。

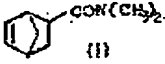
具体例としては、*o*-ペンタン、*iso*-ペンタン、*n*-ヘプタン、*iso*-オクタン、シクロヘキサン、デカリン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、テトラリン、塩化メチレン、1,2-ジクロルエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、*o*-クロルナフタリン、トリクロルベンゼン、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、ジエチルエーテル、ジ-*o*-ブチルエーテル、ジフエニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサソ、オキサセパン、アセトニトリル、プロピオニトリル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルホルムリジン、ピリジン、キノリンあるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

単量体の濃度はいかなる濃度でも実施できるが、0.1重量%以上が好ましい。本発明の方法は均一系、不均一系のいずれの形態でも実施可能である。また重合はバッチ式あるいは連続式のいずれでも実施可能である。

ができる。

次に実施例によつて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれら実施例に制約されるものではない。

実施例 1

十分に洗浄し乾燥した 50 ml のガラスアンプルを窒素置換したのち、脱水蒸留したクロルベンゼン 5 ml と WCl_6 のクロルベンゼン溶液（濃度 0.05 mol/l）1 ml を入れ、アンプルを 0℃ に冷却する。この系に $Al(C_2H_5)_3$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.5 mol/l）0.2 ml、ついで *N,N*-ジメチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸アミド (I) 1.6 g を加えてアンプルを封管し、 (I) 70℃ の恒温槽中でよりまぜながら 17 時間反応させた。反応後、少量のメタノールを加えたのち混合物を 2,6-ジターシヤリブチルパラクレゾールを含む石油エーテル中に加え、析出した重合体を少量のメタノールを含む石油エーテル、続いて石油エーテルで充分洗浄したのち減圧乾燥した。収率 71% で淡黄色樹脂状の生成物が得られ、このも

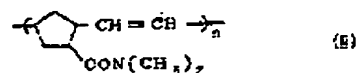
本発明の方法において使用される酸無水、空気中の酸素や湿気に対して比較的安定であるので、反応は通常、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性雰囲気中に行なわれ、また用いる溶剤、単量体などは使用に先立って脱気、脱水を行なうことが望ましい。

本発明の方法によつて得られた重合体は非溶媒の添加を含む通常の方法によつて、回収することができる。

重合体は既知の酸化防止剤、たとえば 2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、2,2'-ヒドロキシー-3,3'-ジ-*tert*-ブチル-5,5'-ジメチルジフエニルメタン、フニユル- β -ナフチルアミンなどを添加することにより、酸素の作用に対して安定化することができる。

本発明の方法によつて製造される (共) 重合体は、ゴム状または樹脂状の固体で、接着剤、成形材料、塗料などに有用なほか、極めて親水性の大なる酸アミド基を分子内に含むため、親水性の要求される用途、例えば凝集剤などに有効に使用すること

のはメタノール、クロロホルム、クロルベンゼン、*o*-トルエンに溶け、ヘキサン、水には不溶であつた。このものの赤外吸収スペクトルおよび NMR スペクトルから開環重合によつて (II) の構造をもつ重合体が生成していることが示唆された。



実施例 2

WCl_6 溶液の代りに $W(OC_2H_5)_6$ のクロルベンゼン溶液を用いて実施例 1 の実験をくり返し、収率 84% で樹脂状生成物を得た。このものの赤外吸収スペクトルは実施例 1 で得た重合体のものと実質的に同一であつた。この重合体は約 150℃ で軟化した。

実施例 3~7

WCl_6 (0.05) ミリモルと第 1 図に示す各種の化合物 (共酸無水) を組合わせた系により、化合物 (I) (1.6 g) のクロルベンゼン中における重合を 70℃ で 17 時間行なつた。

実験方法は実施例 1 と同様である。結果を第 1 表に示した。

第 1 表

実施例	共 融 液		重合体収率 %
	種 類	ミリモル	
3	$Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$	0.2 ¹⁾	10
4	$Zn(C_2H_5)_2$	0.2	6
5	$Sn(CH_3)_4$	0.1	1
6	$SiH(C_2H_5)_3$	0.2	0.5
7	NiH	約 1.0	1

1) Al 原子のミリモル数で表わした。

得られた重合体はいずれも樹脂状であつた。

実施例 8

$MoCl_5$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.05 mol/l）1 ml と $Al(C_2H_5)_3Cl_2$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.4 mol/l）0.5 ml を用いて、実施例 1 と同様な条件下で化合物 II（1.6 ml）の重合を行なつた。樹脂状の重合体が収率 4 % で得られた。

実施例 9

メタノール中に投じ、析出した重合体をメタノールでくり返し洗浄したのち、減圧乾燥した。収率 9 % で白色粉末状の重合体を得られた。このものの赤外線吸収スペクトルは開環重合体に特有な 965 cm^{-1} の吸収帯を有していた。またこの重合体は 235 °C まで加熱しても熔融せず、外見上も全く変化は認められなかつた。

実施例 12

WCl_6 溶液の代りに $W(OC_2H_5)_6$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.1 mol/l）1 ml を用いて実施例 11 の実験をくり返した。

収率 0.2 % で粉末状の重合体を得られた。

実施例 13

実施例 11 と同様にして準備したガラスアンプル中にクロルベンゼン 2 ml と $MoCl_5$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.05 mol/l）2 ml を入れ、0 °C に冷却し、 $Al(C_2H_5)_3Cl_2$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.4 mol/l）1 ml を加える。次いでこれに化合物 II を 1.5 g 含むクロルベンゼン溶液 3 ml を加えてアンプルを封管し、70 °C の恒温槽中で 17 時間ふ

$Al(C_2H_5)_3Cl_2$ 溶液の代りに $SiH(C_2H_5)_3$ 0.032 ml（0.2 ミリモル）を用いて実施例 8 の実験をくり返した。重合体収率は 2 % であつた。

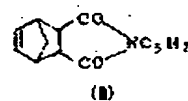
実施例 10

WCl_6 溶液の代りに $ReCl_5$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.05 mol/l）1 ml を用いて実施例 1 の実験をくり返した。

収率 1.5 % で樹脂状の生成物を得られた。

実施例 11

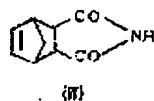
容積 50 ml のガラスアンプルを充分に洗浄、乾燥したのち、これに N-プロピル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド (I) 3 g を入れて、真空脱気する。



これにクロルベンゼン 10 ml、 WCl_6 のクロルベンゼン溶液（濃度 0.05 mol/l）2 ml、次いで $Al(C_2H_5)_3$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.4 mol/l）0.5 ml を加えてアンプルを封管し、70 °C の恒温槽中でふりまぜながら 2.5 時間反応させた。反応終了後混合物を少量の塩酸と 2,6-ジターシャリブチルパラクレゾールを含む大量のメタノール中に投じ、反応させた。実施例 11 と同様な方法で重合体を回収し、収率 3 % で粉末状の重合体を得られた。重合体の赤外線吸収スペクトルは 965 cm^{-1} に吸収帯を有していた。

実施例 14

充分乾燥した 50 ml のガラスアンプルに精製した 5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド (II) 1.5 g をはかり入れ、脱気乾燥したのち真空置換する。これに真空雰囲気下で WCl_6 のクロルベンゼン



溶液（濃度 0.05 mol/l）2 ml、クロルベンゼン 6 ml、および $Al(C_2H_5)_3$ のクロルベンゼン溶液（濃度 0.4 mol/l）0.5 ml を次々に加えてアンプル封管し、70 °C の恒温槽中で 17 時間ふりまぜながら反応させた。化合物 II はクロルベンゼンにほとんど溶けず、反応は懸濁状態で行なつた。反応後、混合物を少量の塩酸と 2,6-ジターシャリブチルパラクレゾールを含む大量のメタノール中に投じ一夜放置した。不溶部をメタノールで洗浄し、空気流で乾燥したのち酢酸 20 ml で抽出した。酢酸

不溶部を析出、次いでメタノールで洗浄したのち減圧乾燥し、灰褐色粉末状の重合体を得た。収量0.12g(8%)。このものは通常の分析試料にはほとんど不溶であった。KBr法で測定した赤外吸収スペクトルは 960 cm^{-1} 付近に吸収を有していた。

実施例15

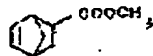
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 溶液の代りに、 $\text{B}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 0.064mol(0.4ミリモル)を用いて実施例14の実験をくり返した。重合体収率8%。

実施例16

$\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ のクロロベンゼン溶液(濃度0.1mol/l)1mlと $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ のクロロベンゼン溶液(濃度0.4mol/l)0.5mlを用い、実施例14と同様の条件下で化合物(II)の重合を行なった。褐色粉末状重合体の収率は7%であった。

実施例17

実施例1と同様にして準備した50mlのガラスアンブル中にクロロベンゼン10ml、化合物(II)1.6ml、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル(V)1.5mlを窒素気流



(23)

(V)

下で固と混合する。この系に WCl_6 のクロロベンゼン溶液(濃度0.05mol/l)2mlおよび $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ のクロロベンゼン溶液(濃度0.4mol/l)0.5mlを加えてアンブルを封管し、70℃の恒温箱中でありまぜながら20時間反応させた。反応後混合物を実施例1に記載した方法で処理し、灰褐色樹脂状の重合体2.9gを得た。収率89%。

生成物は化合物(IV)の重合体の非溶物であるメタノールに溶けそのIRスペクトルがアミド基およびエステル基の $\text{C}=\text{O}$ による吸収をそれぞれ 1625 cm^{-1} および 1735 cm^{-1} に有することから化合物(II)と化合物(IV)の共重合体が生成したことがわかった。

実施例18

化合物Vの代りにシクロオクタン0.9mlを用いて実施例17の実験をくり返し、褐色樹脂状生成物を得た。収量1.2g(収率50%)。重合体はポリシクロオクタンの非溶物であるメタノール-クロロベンゼン(容積比10/1)混合物に溶解した。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁護士 大野 善 夫

手 続 補 正 書 (方式)

昭和49年3月29日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 事件の表示

特願昭48-09966号

1/2訂正

2. 発明の名称

ノルボルネンカルボン酸アミドおよび/またはイミド類の(共)重合体の製造方法

3. 補正をする者

特許出願人

東京都中央区京橋1丁目1番地

(417) 日本合成ゴム株式会社

4. 代 理 人

東京都港区六本木7丁目17-12 507号室

(6408) 弁護士 大野 善 夫

5. 補正命令の日付

昭和49年3月5日(発送)

6. 補正の対象

願 書

特許庁
49.3.29

6. 前記以外の発明者

東京都目黒区祐天寺1-23-12

中 村 隆 仁

神奈川県川崎市幸区小高西町2-18

福 原 誠 二

神奈川県横浜市港北区日吉本町100

鈴 木 和 夫

東京都世田谷区玉川4-3-15

小 松 公 榮

7. 補正の内容

(1) 補正指令第1点に関して

発明者「松本清一」の住所を正確に記載し、
「6. 前記以外の発明者」を「6. 前記以外の
発明者」に訂正した別紙訂正願書を提出しまし
た。

(2) 補正指令第2点に関して

願書および明細書の発明の名称のカッコを刪
除するよう指令を受けましたが、「(共)重合
体」は単なる共重合体ではなく「重合体または
共重合体」の意味として普通に使用される用語
でありますので(電話連絡にて御了解済み)、
この点御了承下さるようお願い致します。

8. 添付書類の目録

(1) 訂正願書 1通

(以上)

6. 前記以外の発明者

東京都目黒区祐天寺 1-23-12
ナカ ムラ リスク イチ
中 村 隆 一
神奈川県川崎市幸区小向四町 2-18
フジ ハウ ケイ シ
福 原 誠 二
神奈川県横浜市港北区日吉本町 100
ヨシバ シ コウキョク ヒヨシムンヂョウ
ユズ キ カネ オ
鈴 木 和 夫
東京都世田谷区玉川 4-3-15
コ マツ コウ ナ
小 松 公 栄

特願 50-52197 (8)

特 許 願

昭和 48 年 9 月 5 日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 発明の名称

ノルボルネンカルボン酸アミドおよび/またはイミド
類の(共)重合体の製造方法

2. 発明者

〒106 東京都港区六本木 2-2-9
松 本 清 一 (ほか4名)

3. 特許出願人

東京都中央区京橋1丁目1番地
(417) 日本合成ゴム株式会社
取締役社長 川 崎 京 市

4. 代理人

〒106 東京都港区六本木 2-2-12 507号室
電話 東京 (408) 0431 番
(6408) 弁護士 大 野 善 夫

5. 添付書類の目録

(1) 明細書 1通
(2) 委任状 1通
(3) 願 書 願 本 1 通

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 49 年 11 月 30 日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 事件の表示

特願 48-99966 号

2. 発明の名称

ノルボルネンカルボン酸アミドおよび/または
イミド類の(共)重合体の製造方法

3. 補正をする者

特許出願人

東京都中央区京橋1丁目1番地
(417) 日本合成ゴム株式会社

4. 代理人

東京都港区六本木 7 丁目 17-12 507 号室
(6408) 弁護士 大 野 善 夫

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細を説明の欄

6. 補正の内容

(1) 第1頁下から2～1行

『還腐律表』を『還腐律表』に訂正する。

(2) 第15頁4行

『ベンゼン』を『ベンゼン』に訂正する。

(3) 第18頁下から4行

『 WCl_6 (0.05) ミリモル』を『 WCl_6 0.05 ミリモル』に訂正する。

(4) 第23頁3行

『有機酸媒』を『有機溶媒』に訂正する。

(5) 第24頁9行

『IR スペクトル』を『IR スペクトル』に訂正する。

(6) 第24頁19行の次に以下の文(実施例19～20)を挿入する。

「実施例19

実施例17と同様に、50mlのガラスアンプル中に WCl_6 のトルエン溶液(濃度 0.05mol/l) 2ml、5-ノルボルネン-2-ニトリル(化合物Ⅷ) 1.8 ml、化合物(I) 2.4 ml、1,2-ジクロロエタン 10 mlを上記の順序で加えた。この混合物に

1-ヘキセンの0.5mol/lトルエン

溶液 0.2 ml、続いて $Al(C_2H_5)_3$ の 1.0

mol/lトルエン溶液 0.3 mlを加え、

混合してからアンプルを封管し、50℃の恒温槽中でふりまぜながら17時間反応させた。反応後実施例1と同様に処理して重合体を回収した。収量 1.3 g (収率 31%)、淡黄色の微じんな重合体が得られた。

得られた重合体は化合物Ⅷのホモポリマーの非溶媒であるメタノールに可溶であつた。生膜物の IR スペクトルは 1625 cm^{-1} のアミド基の $>C=O$ による吸収の他に 2210 cm^{-1} にニトリル基の特征吸収を示し、化合物(I)と化合物Ⅷとの共重合体が生成したことがわかつた。

実施例20

50 mlのガラスアンプル中に化合物Ⅷ 1.0 gをはかり込み、25℃で2時間減圧乾燥したのち真空密封した。これに化合物(I)を 1.6 ml、 WCl_6 の 0.05 mol/lトルエン溶液 1 ml、溶媒の1,2-ジクロロエタン 10 mlを加え、十分にふりまぜて均



OD

一な溶液にした。次に $Al(C_2H_5)_3$ の 1.0 mol/lトルエン溶液 0.15 ml を添加したのちアンプルを封管し、50℃の恒温槽中でふりまぜながら14時間反応させた。反応後実施例1と同様の処理を行なつて重合体を回収した。収量 1.5 g (収率 50%)。

得られた重合体は化合物Ⅷのホモポリマーの非溶媒であるメタノールに可溶であり、IR スペクトルは 1625 cm^{-1} のアミド基の $>C=O$ の特性吸収とともに 1690 cm^{-1} にイミド基の $>C=O$ による吸収を示していた。これらの事実から化合物(I)と化合物Ⅷとの共重合体が生成したことが確認された。』

(以上)

特許法第17条の2による補正の掲載
 昭和48年特許第 99966 号(特開昭
 50-52197 号 昭和50年5月9日
 発行公開特許公報 50-522 号掲載)につ
 いては特許法第17条の2による補正があったので
 下記の通り掲載する。

Int. Cl.	特許 記号	特許整理番号
C08G 61/08		2182 4J

手 続 補 正 書 (自発)

昭和55年8月30日

特許庁長官 川 塚 龍 雄 様

1. 事件の表示

特許第 48 - 99966 号

2. 発明の名称

ノルボルネンカルボン酸アミドおよび/または
イミド類の(共)重合体の製造方法

3. 補正をする者 特許出願人

東京都中央区築地3丁目11番24号

(417) 日本合成ゴム株式会社

4. 代理人

東京都港区六本木7丁目17-12 507号室

(408) 弁護士 大 野 善 夫

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容


(1)

(1) 明細書第5頁下から7~6行

「ノルボルネンカルボン酸アミド」を「ノルボルネン
 ンカルボン酸アミド」に訂正する。

(2) 昭和49年11月30日付手続補正書第4頁13
 行の次に以下の文(実施例21~23)を挿入
 する。


[実施例21]

実施例1と同様にして50 ml のガラスア
 ンプル中に WCl_6 のトルエン溶液(濃度 0.05 mol/l)
 2 ml、化合物(II) 0.5 ml、5-ノルボルネン-2
 -イルアセテート(化合物III) 3.5
 ml、1,2-ジクロロエタン 10 ml か  OCOCH_3
 および 1-ヘキサセンの 0.5 mol/l トル
 エン溶液 0.2 ml を加えて混合した。次いで混合物
 に CH_3MgBr の 0.1 mol/l エーテル溶液 2 ml を
 加えたのちアンプルを封管し、60℃の恒温槽中
 でよりませながら17時間反応させた。反応後
 実施例1と同様に処理して重合体を回収した。
 収量 3.2 g (収率 75%) で淡かつ色の樹脂状重
 合体を得た。

(2)

得られた重合体の赤外線吸収スペクトルには
 1735 cm^{-1} におけるエステル基の特性吸収と
 とも、 1625 cm^{-1} 付近にアミド基の >C=O
 による吸収を有していた。

実施例22

実施例17と同様にして、50 ml のガラスア
 ンプル中に固体の TiH_4 200 mg を折り返し、30
 ℃で3時間減圧下に乾燥した。アンプルを乾燥
 窒素ガスで満たしたのち、化合物(II) 0.5 ml、5
 -クロル-2-ノルボルネン(化合物IV) 3.6
 ml、酢酸エチル 10 ml および WCl_6 の 0.05 mol/l
 トルエン溶液 4 ml を加えてアンプルを封管し、
 70℃の恒温槽中でよりませながら  Cl
 17時間反応させた。反応後実施
 例1と同様に処理して0.3 g の樹
 脂状重合体を得た。収率 7%。得られた重合体
 は塩素の着色反応を示し、またその赤外線吸収ス
 ペクトルは 1625 cm^{-1} 付近にアミド基の >C=O に
 による吸収を有していた。

実施例23

(3)

実施例 17 と同様にして、50 ml のガラスフ
ンブル中に WCl_6 の 0.05 mol/l トルエン溶液 4
ml、1,2-ジクロロエタン 30 ml、化合物 (V)
1.5 ml および N,N,N',N'-テトラエチル-5-ノ
ルボルノン-2,8-ジカルボン酸ジアミド (化
合物 K) 0.5 ml および $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
の 0.4 mol/l トルエン溶液 1 ml
を加え、フンブルを封管して 70
℃ の恒温槽中でふりまぜながら 17 時間反応さ
せた。反応後実施例 1 と同様に処理して 1.1 g
の樹脂状重合体を得た。収率 52%。得られた重
合体の赤外吸収スペクトルは 1735 cm^{-1} および
 1625 cm^{-1} 付近に、それぞれエステル基および
アミド基の $\text{C}=\text{O}$ による吸収を示した。
(以上)

